



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Numéro de publication:

10  
0 231 689  
A1

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 86402759.4

51 Int. Cl.4: C07C 57/04, C07C 51/567

22 Date de dépôt: 11.12.86

30 Priorité: 24.12.85 FR 8519116

43 Date de publication de la demande:  
12.08.87 Bulletin 87/33

60 Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: Société Chimique des  
Charbonnages S.A.

Tour Aurore Place des Reflets  
F-92080 Paris La Défense 2 Cédex 5(FR)

72 Inventeur: Hurtel, Patrice  
2 chemin des Brassens Résidence Foch  
F-57600 Saint Avold(FR)  
Inventeur: Laurent, Denis  
31 Parc du Tyrol  
F-57500 Saint Avold(FR)  
Inventeur: Rondini, Joseph  
82 rue de Guerting  
F-57880 Ham Sous Varsberg(FR)

74 Mandataire: Rieux, Michel  
C d F Chimie S.A. Service Propriété  
Industrielle Tour Aurore Place des Reflets  
Cédex no. 5  
F-92080 Paris la Défense 2(FR)

### 50 Procédé de synthèse d'anhydrides (méth)acryliques.

57 La présente invention concerne un procédé de synthèse d'anhydride (méth)acrylique selon lequel on fait réagir de l'acide (méth)acrylique avec de l'anhydride acétique en présence d'inhibiteur de polymérisations.

Les anhydrides (méth)acryliques ainsi obtenus servent notamment de réactifs dans la préparation de (méth)acrylates.

EP 0 231 689 A1

La présente invention concerne un nouveau procédé de synthèse d'anhydrides (méth)-acryliques. Pour anhydrides (méth)acryliques, on entend l'anhydride méthacrylique ou l'anhydride acrylique.

On connaît actuellement un procédé de synthèse d'anhydrides (méth)acryliques selon lequel on fait réagir l'acide (méth)acrylique sur l'anhydride acétique en présence d'un catalyseur, par exemple un acide fort comme l'acide sulfurique, ou encore du chlorure de zinc. Le principal problème posé par ce procédé, mais d'importance, réside dans la formation d'une impureté qui favorise la polymérisation du milieu réactionnel. Des analyses ont montré que cette impureté est principalement composée de dimère cyclique d'acide (méth)acrylique. Allant plus avant dans ces recherches, la demanderesse a mis au point un nouveau procédé de synthèse d'anhydrides (méth)acryliques selon lequel, de façon surprenante, en l'absence de catalyseur on obtient d'excellents rendements en anhydrides (méth)acryliques avec une réduction considérable de la formation de l'impureté gênante.

Plus précisément, le procédé objet de la présente invention consiste à faire réagir de l'acide (méth)acrylique sur de l'anhydride acétique en l'absence de catalyseur et en présence d'un inhibiteur de polymérisation.

L'anhydride (méth)acrylique formé est ensuite de préférence séparé par distillation.

Conformément à un mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide acétique formé est soutiré pendant la réaction.

La température de réaction est maintenue entre 60 et 170°C, et de préférence, entre 80 et 110°C.

La pression, lors de la réaction, est maintenue entre la pression atmosphérique et 10 mmHg, et de préférence, entre 300 et 50 mmHg.

Conformément à un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, dans le but de faciliter le soutirage de l'acide acétique et donc la formation d'anhydrides (méth)acryliques, on maintient la température de réaction constante et on diminue la pression d'une valeur d'écart comprise généralement entre 10 et 100 mmHg pendant la réaction, ou, d'une manière différente, on maintient la pression constante et on augmente la température de réaction d'une valeur d'écart comprise généralement entre 5 et 50°C.

Le rapport molaire entre l'acide (méth)acrylique et l'anhydride acétique est choisi entre 0,5 et 5, et de préférence entre 2 et 2,2.

Les acides (méth)acryliques concernés par la présente invention sont l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

Parmi les inhibiteurs de polymérisation, on peut utiliser la phénothiazine, l'hydroquinone, le bleu de méthylène, le sulfat de fer, un sel de cuivre tel que l'acétate de cuivre, le sulfate de cuivre dans une quantité supérieure ou égale à 1500 ppm.

Le procédé selon l'invention permet d'atteindre des rendements élevés et le plus souvent supérieurs à 80%.

Les anhydrides (méth)acryliques servent notamment de réactifs dans la synthèse de (méth)-acrylamide comme le diméthylaminopropyl(méth)-acrylamide ou encore dans la synthèse de (méth)-acrylates, par exemple les (méth)acrylates fluorés comme le (méth)acryliques de trifluoroéthyle.

Les exemples donnés ci-dessous à titre indicatif permettront de mieux comprendre l'invention.

#### EXEMPLE 1 : Synthèse de l'anhydride méthacrylique

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation mécanique, chauffé électriquement et surmonté d'une colonne à distiller, on introduit la charge suivante (en parties en poids) :

-acide méthacrylique : 430  
- anhydride acétique : 255  
-phénothiazine : 2000 ppm  
-bleu de méthylène : 2000 ppm

On porte le mélange réactionnel sous agitation et tout au long de la réaction qui dure 3 h 15 on soutire l'acide acétique entre 48 -63°C, la pression étant de 100 mmHg au début de la réaction, et de 50 mmHg en fin de réaction. Après réaction, on effectue la distillation. On distille en tête l'acide méthacrylique et l'anhydride acétique n'ayant pas réagi de 50 à 107°C sous 35 mmHg. Cette fraction représente 70 parties (en poids). Ensuite on distille l'anhydride méthacrylique à 108°C sous 35 mmHg. On recueille 335 parties (en poids) d'anhydride méthacrylique.

Le rendement est de 87%.

#### EXEMPLE 2 : Synthèse de l'anhydride acrylique

Dans un montage identique à celui décrit dans l'exemple 1, on introduit la charge suivante (en parties en poids) :

-acide acrylique : 432  
-anhydride acétique : 306  
-bleu de méthylène : 2000 ppm  
-phénothiazine : 2000 ppm

On porte le mélange réactionnel sous agitation et, tout au long de la réaction qui dure 4 heures, on soutire l'acide acétique sous une pression de 100 mmHg, la température étant de 85°C au début de la réaction et de 105°C en fin de réaction. Après

réaction, on effectue la distillation. On distille en tête notamment l'anhydride acétique et l'acide acrylique n'ayant pas réagi sous 30 mmHg à une température que l'on fait varier entre 75 et 120°C. Cette fraction représente 75 parties (en poids). Ensuite on distille l'anhydride acrylique à 80°C sous 25 mmHg. On recueille 302 parties (en poids) d'anhydride acrylique.

Le rendement est de 80%.

5

10

### Revendications

1-Procédé de synthèse d'anhydrides (méth)-acryliques caractérisé en ce que l'on fait réagir de l'acide (méth)acrylique sur de l'anhydride acétique en l'absence de catalyseur et en présence d'un inhibiteur de polymérisation.

15

2-Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pendant la réaction, on soutire l'acide acétique formé.

20

3-Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la température de réaction est maintenue entre 60 et 170°C.

25

4-Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la température de réaction est maintenue entre 80 et 110°C.

30

5-Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pression lors de la réaction est maintenue entre la pression atmosphérique et 10 mmHg.

35

6-Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la pression est maintenue entre 300 et 50 mmHg.

40

7-Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pendant la réaction, on maintient la température constante et on diminue la pression d'une valeur d'écart comprise entre 10 et 100 mmHg.

45

8-Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pendant la réaction, on maintient la pression constante et on augmente la température d'une valeur d'écart comprise entre 5 et 50°C.

50

9-Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide (méth)acrylique et l'anhydride acétique est compris entre 0,5 et 5.

45

10-Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'acide (méth)acrylique et l'anhydride acétique est compris entre 2 et 2,2.

55

11-Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la qualité d'inhibiteur de polymérisation est supérieure ou égale à 1500 ppm.



## Office européen des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**Numéro de la demande**

EP 86 40 2759

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	US-A-4 029 592 (PUSKAS et al.) * Revendications 1-2,6-7; colonne 5, ligne 63 - colonne 6, ligne 13 *	1,3	C 07 C 57/04 C 07 C 51/567
Y	US-A-3 960 900 (PUSKAS et al.) * Revendications 1,3-4; colonne 5, ligne 62 - colonne 6, ligne 10 *	1,3	
A	DE-B-1 102 142 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) * Revendication; colonne 1, lignes 30-54 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 07 C 51/00 C 07 C 57/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 01-04-1987	Examinateur KLAG M.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		

GCEB Form 1603 03/82

#### CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

#### T : théorie ou principe à la base de l'invention

X : particulièrement pertinent à lui seul  
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  
A : arrière-plan technologique  
O : divulgation non écrite  
P : document intercalaire

- E : insertion du principe à la base de l'invention dans un document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date**
- D : cité dans la demande**
- L : cité pour d'autres raisons**

& : membre de la même famille, document correspondant

# Best Available Copy